Ueber

die Producte, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton neben dem Mesitylen entstehen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde der Naturwissenschaft

unter dem Præsidium

von

Dr. **Rudolph Fittig,**

o. Professor der Chemie an der Universität Tübingen,

vorgelegt von

Oskar Knublauch

aus Wildungen (Waldeck).

Tübingen, 1872.

Druck von Heinrich Laupp.

Dem Herrn Professor Fittig, auf dessen Veranlassung ich die vorliegende Arbeit unternommen, und mit dessen gütiger Unterstützung ich dieselbe ausführte, sage ich hiefür, sowie für Alles das, wodurch er während meiner Studienzeit in Göttingen und Tübingen zu meiner Ausbildung beigetragen, den aufrichtigsten Dank.

In den ausführlichen Arbeiten über Mesitylen [1]) giebt Fittig an, dass bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton neben dem Hauptprodukt, dem Mesitylen, geringe andere Produkte, namentlich aber höher siedende entstehen; während das Mesitylen bei 163° C. siedet, steige das Thermometer beim Abdestilliren allmählig auf 300° C.

Diese Produkte sind nach der Vermuthung Fittig's Gemenge von Schwefel-Verbindungen und Kohlenwasserstoffen. Letztere sind nicht genau untersucht, und wird in vorliegender Arbeit nur angegeben, dass ein Kohlenwasserstoff, dessen Siedepunkt bei 194—196° C. liege, daraus isolirt sei, und dass die Analyse desselben, sowie die seiner krystallinischen, bei etwa 200° C. schmelzenden Dibromverbindung, es wahrscheinlich mache, dass ihm die Formel $C^{10}H^{14}$ zukomme. Ebendaselbst wird gesagt, dass zu einer exaten Untersuchung die geringe Menge, welche aus vielen Pfunden Aceton erhalten wurde, nicht gereicht hätte, und dass die über 200° C. siedende Flüssigkeit trotz wochenlanger fractionirter Destillation nicht in einzelne constant siedende Produkte hätte zerlegt werden können.

In dieser Arbeit hatte ich mir die Aufgabe gestellt, eine grössere Menge dieser höher siedenden Produkte

---

1) Ann. Ch. Ph. 141. 129. u. 147. 42.

der fractionirten Destillation zu unterwerfen, um zu versuchen, aus den isolirten Kohlenwasserstoffen Abkömmlinge darzustellen, aus denen Etwas über die Constitution dieser Verbindungen zu erfahren sei.

Wenn mir dies nur in geringem Masse gelungen ist, so ist es vor allen Dingen dem Umstande zuzuschreiben, dass es so sehr schwer war, diese Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten, sie vollständig von den Verunreinigungen zu trennen, und dass dieselben nur in so sehr kleiner Menge in dem Rohmaterial enthalten waren.

In Arbeit wurden etwa 4 Pfund der Mesitylen-Rückstände genommen, die theils von Herrn Prof. Fittig selbst gesammelt, theils von Trommsdorff in Erfurt stammten.

Ich werde nun in Folgendem zunächst die Darstellung der erhaltenen Verbindungen beschreiben und die Analysen derselben angeben und am Schluss einige theoretische Betrachtungen darüber anstellen.

Das in Arbeit genommene Rohmaterial war tief braun gefärbt, dickflüssig und von unangenehmem Geruch. Es wurde zunächst ohne Thermometer destillirt, um das Flüssige von den theerigen Bestandtheilen zu trennen, und das Destillat in verschiedenen Portionen aufgefangen. Dann wurde mit dem Thermometer von 10 zu 10 Graden destillirt und das über 300° C. Siedende unberücksichtigt gelassen. Später wurde von 5 zu 5 Graden und endlich von 3 zu 3 Graden aufgefangen.

Das anfangs braune Destillat wurde nach und nach heller, während bei jeder Destillation eine ziemliche

Menge kohligen Rückstands in dem Destillirkolben zurückblieb.

Kleine Verunreinigungen, wahrscheinlich schwefelhaltige und sauerstoffhaltige Verbindungen, störten den Siedepunkt so, dass die Destillation sehr lange fortgesetzt werden musste, um constante Siedpunkte zu erhalten. Während der letzten Destillationen wurden jedes Mal einige Stückchen metallisches Natrium in die Kugel gegeben. Dieselben wurden anfangs sehr stark angegriffen, und wurde die übergehende Flüssigkeit nach jeder Destillation farbloser.

Nach monatelangem Fractioniren theilte sich das Destillat dann endlich in 3 Portionen mit dem Siedepunkte:

I. 196° C.
II. 228° C.
III. 258° C.

Der Versuch, ob diese flüssigen Verbindungen nicht durch starke Abkühlung in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz zum Erstarren gebracht werden könnten, blieb bei I. und III. erfolglos. Aus II. wurden jedoch auf diese Weise Krystalle erhalten. Die Vermuthung, ob nicht diese Krystalle nach dem Trennen, dem Abpressen, von dem flüssig gebliebenen Theile auch bei gewöhnlicher Temperatur fest bleibe, wurde durch den Versuch bestätigt.

Die Abscheidung der Krystalle von dem flüssigen Theile gelang mir mit möglichst wenigem Verlust ganz gut auf folgende Weise:

Ein ziemlich geräumiger Kolben wurde etwa in der Mitte abgesprengt und mit dem Hals nach unten in

einer Klammer befestigt. Die Oeffnung des Halses wurde mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, in dessen eine Durchbohrung eine Glasröhre kam, und in die andere ein am untern Ende ausgezogenes Glasrohr. In dieses Rohr, das unten zugeschmolzen, wurde die Flüssigkeit gebracht, und dasselbe von Kältemischung umgeben.

Die sich bildende Salzlösung konnte durch das Röhrchen abfliessen, und so oben immer wieder neue Kältemischung zugegeben werden.

War der Kohlenwasserstoff erstarrt, so wurde die Spitze des Rohrs unten abgebrochen, und der flüssig gebliebene Theil in ein darunter stehendes Gefäss abgepresst, der dann von Neuem auf dieselbe Art behandelt werden konnte.

Das Rohr wurde dann herausgenommen, entzwei geschlagen, und die Krystalle möglichst rasch mit Filtrirpapier, das auf einer Glasplatte lag, unter der sich Kältemischung befand, abgepresst.

Bei dieser ganzen Arbeit kam mir sehr zu Statten, dass ich im Winter bei einer Temperatur von — 18° im Freien arbeiten konnte.

Untersuchung des Kohlenwasserstoffes I. Siedepunkt 196° C.

Dieser Kohlenwasserstoff ist eine leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von terpentinölartigem Geruch.

Die grösste Menge ging bei der Destillation bei 194—199° C. über, und wurde der Siedepunkt danach zu 196° C. angenommen.

Der Kohlenwasserstoff giebt mit Schwefelsäure und

Salpetersäure, wie die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, eine anfangs violette, dann roth bis schmutzig braun werdende Färbung.

Das specifische Gewicht wurde gefunden:

Pyknometer	= 0,6074
Pyknometer + Wasser	= 1,8145 (b. 10° C.)
Pyknometer + Verbindung	= 1,6718 (b. 9° C.)

Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht des Kohlenwasserstoffs bei 9° C. (auf Wasser von 4° C. bezogen) = 0,8816.

1) Verbrennung des Kohlenwasserstoffs mit Kupferoxyd.

0,1794	Gramm	Substanz gaben
0,5806	»	CO^2
0,1770	»	H^2O entsprechend
0,15834	Gr.	C. = 88,260 % C.
0,01966	Gr.	H. = 10,997 % H.

Diese Analyse zeigt zwar, dass die Verbindung ausser C. und H. nichts Wesentliches enthält, da aber 0,74 % fehlen, (88,260 + 10,997) = 99,257), so kann man keinen Schluss auf die Formel derselben machen. Trotz der langen Destillation über Natrium waren wahrscheinlich kleine Mengen fremder Beimengungen nicht beseitigt, und wäre eine weitere Analyse nutzlos gewesen.

2) Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff.

Zu dem Kohlenwasserstoff in einem Probirröhrchen wurde unter Abkühlung tropfenweise Brom gesetzt. Bei jedesmaligem Zusatz entstand eine lebhafte Reaction,

ein Zischen, unter starker Entwicklung von Bromwasserstoffsäure. Die Masse wurde nach und nach dickflüssig, und nach einigem Stehen fest. Die so erhaltene Verbindung wurde mit etwas Wasser und Natronlauge geschüttelt, um das überschüssige Brom fortzunehmen, und so wurde eine schwach gelb gefärbte Masse erhalten, die abfiltrirt, abgepresst und in Alkohol gelöst wurde. Dieselbe löste sich in kaltem Alkohol äusserst schwer, in heissem weit leichter auf, so dass aus einer heissgesättigten Lösung fast die ganze gelöste Menge in schönen langen Nadeln herauskrystallisirte. Obgleich es schien, als ob diese schön weissen Krystalle rein seien, wurde doch bei verschieden dargestellten Mengen eine Differenz im Schmelzpunkte beobachtet, der zwischen 196° C. und einigen Graden über 200° schwankte.

Ebenso gaben die Analysen dieser verschiedenen Mengen nicht gut übereinstimmende Zahlen und stimmten auf keine Formel gut.

So gaben z. B. 4 Verbrennungen mit CuO

1) 38,46 % C. — 4,16 % H.		
2) 38,81 % C. — 4,43 % H.		im Mittel
3) 39,60 % C. — 4,36 % H.		39,0 % C.
4) 39,34 % C. — 4,32 % H.		— 4,32 % H.

Da fast zu jeder Analyse neue Substanz dargestellt wurde, so lag die Vermuthung nahe, dass entweder neben der normalen Bromverbindung wechselnde Mengen anderer Bromsubsititions-Produkte entständen, oder dass noch andere Kohlenwasserstoffe in kleinen Mengen zugegen wären, deren Bromverbindungen sich bildeten, und dass dadurch die Schmelzpunkte differirten, und die Analysen nicht übereinstimmen konnten. Vielleicht

waren noch Spuren von Mesitylen dabei, und war das sich bildende Tribrommesitylen, das gerade so krystallisirt und dessen Schmelzpunkt bei 224° C. liegt, an den Differenzen schuld. Es wurde desshalb eine etwas grössere Menge der Verbindung dargestellt, und versucht, ob nicht durch partielle Krystallisation aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung eine reine Verbindung zu erhalten sei. Dieses führte zum Ziele. Die Krystalle, die aus der Lösung zuerst fielen, hatten den Schmelzpunkt 196—200° C. (a), aus der ersten Mutterlauge 194—197° C. (b), die aus der zweiten Mutterlauge (c) fingen schon bei 178° C. an zu schmelzen. Nachdem die ersten Krystalle (a) noch einige Mal auf gleiche Weise unkrystallisirt waren, ergaben sie den Schmelzpunkt 204° C.

Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab:

0,2802 Gr.	Substanz gaben	
0,4247 »	CO^2	
0,1128 »	H^2O entsprechend	
0,11582 »	C. =	41,334 % C.
0,01253 »	H. =	4,434 % H.

Diese Zahlen stimmen mit den, auf die Formel einer Dibrom-Verbindung, berechneten, die sich vom Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{14}$ herleitet, überein. Die Formel

$C^{10}H^{12}Br^2$ verlangt 41,09 % C.
4,09 % H.

Brombestimmung. Dieselbe wurde aus Mangel an Substanz mit Krystallen vom Schmelzpunkt 202,5° C. ausgeführt. Die Verbindung wurde mit Kalk geglüht, und aus der Lösung in verdünnter Salpetersäure das Brom mit Silberlösung ausgefällt.

Die Bestimmung ergab:

0,2178 Gr. Substanz gaben
0,2843 » Ag Br entsprechend

0,121 Gr. Br. = 55,55 % Br.

Die Formel $C^{10}H^{12}Br^2$ verlangt = 54,79 Br. Zwei andere Analysen ergaben:

1) 0,2788 Gr. Substanz gaben
0,3661 » Ag Br entsprechend

0,15578 Br = 55,87 % Br

2) 0,1903 Gr. Substanz gaben
0,2411 » Ag Br entsprechend

0,10259 Gr. Br = 53,91 % Br.

Die 3 Bestimmungen gaben im Mittel = 54,86 % Br.
Für die Formel $C^{10}H^{12}Br^2$ berechnet = 54,79 % Br.

3) Einwirkung von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff.

In ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und roher Schwefelsäure wurde der Kohlenwasserstoff tropfenweise eingetragen. Beim Zusatz eines jeden Tropfen färbte sich die Flüssigkeit unter Auflösung des Kohlenwasserstoffs rothbraun. Das Gemisch wurde einige Zeit erwärmt. Beim Erkalten schieden sich Krystall-Nadeln ab, die über Asbest gesammelt wurden. Beim Behandeln mit kohlensaurem Natron lösten sich jedoch dieselben auf, woraus zu schliessen war, dass eine Säure und nicht Nitroverbindung entstanden sei. Die Menge derselben war jedoch so gering, dass sie nicht näher untersucht wurde. Wahrscheinlich war das Gemisch zu stark und zu lange

erwärmt. Es wurde daher auf verschiedene andere Art versucht, die Nitroverbindung darzustellen. Am besten gelang dies, als der Kohlenwasserstoff mit dem Säuregemisch etwa 5 Minuten ganz gelinde erwärmt, dann in Wasser gegossen, und die sich abscheidende flockige Masse auf einem Filter gesammelt wurde. Um etwa gebildete Säuren zu entfernen, wurde die Masse mit kohlensaurem Natron behandelt und nach dem Abpressen in Alkohol gelöst. Nach häufigem Umkrystallisiren gelang es, nicht gut aussehende, etwas gelb gefärbte, unter sich zusammenhängende, platte Krystallnadeln zu erhalten, deren Schmelzpunkt zu 113,5—114,5 bestimmt wurde.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab:

0,2131 Gr. Substanz gaben
0,3528 » CO^2
0,0910 » H^2O entsprechend.

0,09621 Gr. C = 45,14 % C.
0,0101 Gr. H = 4,73 % H.

Die Formel $C^{10}H^{12}(NO^2)^2$ verlangt = 62,44 % C — 6,24 % H.

Die Formel $C^{10}H^{11}(NO^2)^3$ = 44,61 % C — 4,08 % H.

Da die Analyse auf keine Formel stimmte, und die Verbindung so schwer zu erhalten war, wurde keine weitere Analyse gemacht. Wahrscheinlich war es nicht eine Verbindung, sondern ein Gemenge mehrerer Verbindungen.

4) Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure.

Mit einem Gemisch von 1 Volumen roher käuflicher Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht und 2 Volumen

Wasser wurde der Kohlenwasserstoff am aufwärts gerichteten Kühler im Sandbade auf einer dem Siedpunkte des Gemisches nahen Temperatur gehalten. Beim Erkalten über Nacht schied sich bald die gebildete Säure in weissen Flocken ab. Zugleich bildete sich aber auch eine zähflüssige, gelb gefärbte Masse, wahrscheinlich Nitroverbindung. Nach etwa 48stündigem Erhitzen, als fast aller Kohlenwasserstoff zersetzt war, und nur noch einige Oeltröpfchen auf der Flüssigkeit schwammen, wurde die Oxydation unterbrochen. Der Inhalt des Kolbens wurde in einen geräumigen Kolben gegeben und mit viel Wasser verdünnt, dann wurde auf das ursprüngliche Volumen abdestillirt. Hiebei ging zuerst etwas unzersetzt gebliebener Kohlenwasserstoff mit den Wasserdämpfen über, und dann die Säure, die sich im Destillat als weisse, flockige Masse absetzte. Der Rückstand im Kolben wurde wieder mit Wasser verdünnt, abdestillirt und die Destillation in dieser Art fortgesetzt, bis Nichts mehr mit den Wasserdämpfen überging.

Die weitere Untersuchung zerfiel nun

a) in den mit den Wasserdämpfen übergegangenen Theil und

b) in den im Kolben zurückgebliebenen Theil.

Das Destillat (a) wurde mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht, auf ein sehr kleines Volumen eingedampft, und die Säure mit Salzsäure abgeschieden.

Die Säure fiel theils fest, theils zähflüssig aus, aber war noch gelblich gefärbt. Dieselbe wurde nun abfiltrirt und mit Zinn und concentrirter Salzsäure am aufwärts gerichteten Kühler längere Zeit erhitzt, um sie

von etwa vorhandener Nitrosäure zu befreien. Dann wurde sie wieder mit kohlensaurem Natron aufgenommen, um das Zinn fortzuschaffen und aus der immer noch gelben Lösung des Natronsalzes wieder gefällt.

Um die Säure weiter zu reinigen, wurde versucht, ein gut krystallisirtes Salz zu erhalten. Aber weder das Barytsalz, noch das Kalksalz zeigten gute Krystallisation. Am besten, aber auch sehr langsam, gelang die Reinigung durch öfteres Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Aether und Alkohol. Es schied sich die Säure in glänzenden kleinen monoklinen Krystallen neben einer gelben amorphen Masse ab.

Die Krystalle wurden durch Auslesen und öfteres Umkrystallisiren von dieser amorphen Masse getrennt. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol erhaltenen monoklinen Krystalle wurde zu 215° C. gefunden. Die Säure ist in Aether sehr leicht, in Wasser schwer löslich.

Aus der geringen Menge von Säure, die zur Analyse nicht genügte, wurde das Barytsalz dargestellt, und das Baryum mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Ammoniak ausgefällt, um aus der Lösung des Ammoniaksalzes die Säure wieder zu gewinnen.

Die Bestimmung ergab:

0,0534 Gr. Substanz gaben
0,0265 » $BaSO^4$ entsprechend
0,015581 Gr. Ba = 29,17 % Ba.

Das Barytsalz der einbasischen Säure, die sich vom Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{14}$
herleitet, = $(C^{10}H^{11}O^2)^2Ba$
verlangt = 29,58 % Ba.

Leider konnten mit der geringen Menge Säure nicht mehr Salze dargestellt werden.

Aus der in dem Kolben beim Abdestilliren der einbasischen Säure zurückgebliebenen Flüssigkeit (b) hatte sich nach längerem Stehen eine ziemliche Menge fester Masse abgesetzt. Dieselbe wurde abfiltrirt und in kohlensaurem Natron gelöst, wobei die Nitroverbindung des Kohlenwasserstoffs zurückblieb. Aus der Lösung konnte mit Salzsäure die mehrbasische Säure abgeschieden werden. Dieselbe wurde dann ebenso, wie die einbasische Säure, mit Zinn und Salzsäure von der Nitrosäure gereinigt.

Aus Alkohol konnte diese Säure nicht gut krystallisirt werden, und ihr Schmelzpunkt war nicht constant (etwa 275° C.).

Zunächst wurde daher das Barytsalz dargestellt. Dasselbe war in Wasser so sehr leicht löslich, dass es nicht rein zu erhalten war. Es wurde daher in etwas mehr Wasser, als zur Lösung erforderlich war, gelöst, und in der Wärme so viel Alkohol zugesetzt, bis eine Trübung entstand. Beim Stehen fiel dann das Salz ganz weiss heraus.

Die Baryum-Bestimmung ergab:

0,3224 Gr. Substanz gaben b. 130—40° C. getrocknet
0,2254 Gr. Ba SO^4 entsprechend

0,13253 Gr. Ba = 41,107 % Ba.

Das Barytsalz einer zweibasischen Säure, die sich von $C^{10}H^{14}$ ableitet = $C^{10}H^8O^4Ba$ verlangt = 41,6 % Ba.

Aus der aus dem Barytsalz bei der Baryum-Bestimmung wieder erhaltenen Säure wurde das Kalksalz

dargestellt. Dasselbe hatte zur Lösung, wenn es einmal getrocknet war, eine viel grössere Menge Wassers nöthig, als es anfangs in Lösung zu halten vermochte.

Die Calium-Bestimmung ergab:

0,2607 Gr. Substanz bei 130—40° C. getrocknet, gaben
0,1447 Gr. Ca SO^4 entsprechend
0,04255 Gr. Ca = 16,321 % Ca.

Die Formel $C^{10} H^8 O^4 Ca$ verlangt = 17,1 % Ca. Die Säure aus dem Kalksalz abgeschieden, löste sich in Aether und Alkohol, und schwer in Wasser. Aus Alkohol und aus Wasser schied sich dieselbe beim Stehen feinkörnig ab, ohne dass ich deutliche Krystall-Bildung wahrnehmen konnte. Der Schmelzpunkt der Säure konnte nicht genau bestimmt werden, da sie sich bei hoher Temperatur zu zersetzen schien. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der sublimirten, weissen Säure fing dieselbe bei 250° C. an zu sublimiren, bei 270° C. zu erweichen und bei 285—288° C. schmolz sie fast vollständig unter Braunfärbung.

5) Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit Chromsäure.

Da die Ausbeute an Säure bei der Oxydation mit Salpetersäure so gering war, wurde versucht mit Chromsäure eine Säure zu erhalten.

Der Kohlenwasserstoff wurde in etwa der gleichen Menge Essigsäure gelöst und anfänglich eine Lösung von Chromsäure in Essigsäure, später feste Stückchen von Chromsäure hinzugesetzt. Die Reaction war sehr lebhaft; es trat starke Erwärmung, und später Kohlensäure-Entwicklung auf.

Die Säure wurde dann mit Aether ausgezogen ; aber auch so wurde nur eine kleine Menge Säuren erhalten, die sich, dem Schmelzpunkte nach, mit der einbasischen Säure, die mit Salpetersäure erhalten war, als identisch erwies. Ein anderes Mal, als eine abgegangene Menge Chromsäure geronnen wurde, die genügt hätte, um den Kohlenwasserstoff in die einbasische Säure zu verwandeln, wurde auch nur wenige Säure erhalten, obgleich hier keine Kohlensäure-Entwicklung stattfand.

Untersuchung des Kohlenwasserstoffs II. Siedepunkt 228° C.

Schon oben wurde erwähnt, dass dieser Kohlenwasserstoff im festen, krystallisirten Zustande erhalten wurde.

Aus Alkohol krystallisirte er in schönen, schillernden Blättchen. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu 52,5° C. gefunden.

Der Siedepunkt konnte aus der festen Menge nicht bestimmt werden, da dieselbe zu gering war. Bei der Destillation ging die grösste Menge von 227—31° C. über, und daher wurde der Siedepunkt zu 228° C. angenommen.

1) Die Verbrennung mit Kupfer-Oxyd ergab:

0,1698 Gr. Substanz gaben
0,5536 Gr. CO^2
0,1667 Gr. H^2O entsprechend
0,150982 Gr. C = 88,917 % C.
0,01852 Gr. H = 10.908 % H.

Die Formel für einen Kohlenwasserstoff $C^{11} H^{16}$ verlangt = 89;189 % C.
10,81 % H.

2) Einwirkung von Brom auf den Kohlenwasserstoff.

Brom wirkte in der Kälte stark auf den festen Kohlenwasserstoff ein unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure.

Aus Alkohol krystallisirte die Verbindung in langen Nadeln, die jedoch keinen constanten Schmelzpunkt hatten

Erst nach längerem Umkrystallisiren erhielt ich bei 209° C. schmelzende Krystalle, während der Schmelzpunkt bei den vorhergehenden Krystallisationen immer niedriger gefunden wurde.

Der Analyse nach war die Verbindung noch nicht rein, da sie nicht zu den berechneten Zahlen stimmte.

Dieselbe ergab:

0,1337 Gr. Substanz gaben

0,1739 Gr. Ag Br entsprechend

0,0740 Gr. Br = 55,34 % Br.

Am meisten nähert sich die gefundene Zahl dem Bromgehalt einer Tribrom-Verbindung des Kohlenwasserstoffs $C^{11} H^{16} = C^{11} H^{13} Br^3$; diese verlangt 52,28 % Br.

Da der feste Kohlenwasserstoff, von dem ich nur 1 bis 1½ Gr. erhalten hatte, bald verbraucht war, wurde versucht, aus dem flüssigen, weniger reinen Theile, eine Verbindung mit Brom zu erhalten.

Als 1 Molekül Brom mit 1 Mol. des Kohlenwasserstoffs zusammen gebracht wurde, entstand eine gelbe, zähflüssige Masse, die nicht vollständig fest wurde. Nach dem Behandeln mit Natronlauge wurde sie in Alkohol gelöst, und nach häufigem Umkrystallisiren wurden platte, langfaserige Krystalle erhalten, die noch braun gefärbt waren, und bei 162—165° C. schmolzen. Durch Subli-

mation wurden hieraus sehr schöne weisse, federförmige Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt bei 161° C. lag. Vermuthlich war dies die normale Bromverbindung $C^{11} H^{15} Br$. Zu einer Analyse reichte die Menge nicht.

Die zuerst erhaltene, bei 209° C. schmelzende Verbindung war wohl nicht reine Verbindung von höherem Bromgehalt, da Brom im Ueberschuss zugesetzt wurde bis keine Einwirkung mehr stattfand, und man bei der kleinen Menge die Reaction überhaupt nicht in der Hand hat.

3) Einwirkung von Schwefelsäure auf den Kohlenwasserstoff.

Von rauchender Schwefelsäure wurde der feste Kohlenwasserstoff bei gelindem Erwärmen unter violetter, dann brauner Färbung aufgenommen. Das Gemisch wurde über 50° C., also über den Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffs, erwärmt, und doch blieb ein Theil ungeschmolzen zurück. Das Gemisch wurde in Wasser gegossen und die feste Masse abfiltrirt.

Aus Alkohol krystallisirt gab dieselbe Krystalle, die noch sehr verunreinigt waren. Bei der Sublimation wurden dann federförmige, weisse Krystalle, die den Schmelzpunkt 167,5° hatten, erhalten. Wahrscheinlich war der Kohlenwasserstoff beim Behandeln mit Schwefelsäure in eine polymere Modification übergegangen.

Die Lösung, welche die gebildete Sulfosäure enthielt, wurde mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, und aus dem Filtrat das Barytsalz in kleinen, leicht löslichen Blättchen erhalten.

Die Baryt-Bestimmung ergab:

1. Analyse: 0,1823 Gr. Substanz gaben
0,0713 Gr. $BaSO^4$ entsprechend
0,04192 Gr. Ba = 22,99 % Ba.

2. Analyse: 0,0696 Gr. Substanz gaben
0,0270 Gr. $BaSO^4$ entsprechend
0,0270 Gr. Ba = 22,701 % Ba.

$(C^{11}H^{15}SO^3)^2Ba$ verlangt = 23,18 % Ba.

Untersuchung des Kohlenwasserstoffs III. Siedepunkt 258 °C.

Dieser Kohlenwasserstoff hat dieselben Eigenschaften, wie der bei 196° C. siedende.

Brom, und ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure wirkten auf ihn ein, aber es konnte weder eine gut charakterisirte Bromverbindung, noch Nitro-Verbindung erhalten werden. — Die einzige Verbindung, die ich von der kleinen, nicht ganz reinen Menge des Kohlenwasserstoffs darstellte und analysirte, ist die Sulfosäure.

Das Barytsalz der Säure, das auf die oben angegebene Art dargestellt wurde, fiel aus der wässrigen Lösung in kleinen Körnchen nieder und war nicht deutlich krystallisirt. — Zwei Baryt-Bestimmungen ergaben:

1) 0,3928 Gr. Substanz gaben
0,1400 Gr. $BaSO^4$ entsprechend
0,08231 Gr. Ba = 20,949 % Ba.

2) 0,1475 Gr. Substanz gaben
0,0520 Gr. $BaSO^4$ entsprechend
0,03057 Gr. Ba = 20,745 % Ba.

Ob dem Salz die Formel $(C^{12}H^{17}SO^3)^2Ba$ zukommt,

ist durch die Analyse nicht sicher festgestellt, da dasselbe 22,13% Ba verlangt. — Die Sulfosäure ($C^{12}H^{18}SO^3$) würde sich vom Kohlenwasserstoff $C^{12}H^{18}$ ableiten.

Aus dem Verhalten der drei im Vorhergehenden besprochenen Kohlenwasserstoffe, aus den Analysen derselben, sowie aus den Derivaten, namentlich des ersten bei 196° C. siedenden, lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass dieselben homolog sind mit Benzol, Toluol, Xylol und Cumol (aus Theer).

Bemerkenswerth ist zunächst die Siedepunktsdifferenz.

Der Siedepunkt des

Benzol	=	82°
Toluol (Methyl-Benzol)	=	111°
Xylol (Demethyl-Benzol)	=	139°
Cumul (Trimethyl-Benzol)	=	166°
des Kohlenwasserstoff I.	=	196°
» II.	=	228°
» III.	=	258°.

Die Differenz im Siedepunkt ist bei den ersten 4 Verbindungen für den Mehrgehalt von (CH^2) um etwa 29° höher. Bei den Verbindungen I. II. und III. ist die Differenz fast dieselbe, wenn man bedenkt, dass ja der Siedepunkt nicht genau bestimmt werden konnte.

Die Analysen bestätigen, dass sich auch diese Kohlenwasserstoffe durch den Mehrgehalt von (CH^2) unterscheiden, und so würde schon der Siedepunkt dafür sprechen, dass diesen Kohlenwasserstoffen folgende Formeln zukommen:

I. Tetra-methyl — Benzol = $C^6 H^2 \begin{cases} C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \\ C H^2 \end{cases}$

II. Pentamethyl — Benzol = $C^6 H \begin{cases} C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \end{cases}$

III. Hexamethyl — Benzol = $C^6 \begin{cases} C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \end{cases}$

Beilstein [1]) hat zwar die Vermuthung ausgesprochen, dass nur 3 Atome Wasserstoff im Benzol durch Alkoholradicale ersetzt werden könnten, da er in dem Steinkohlentheeröl vergebens einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C^{10} H^{14}$ gesucht habe.

Berthelot [2]) dagegen gibt an, dass er aus dem Steinkohlentheeröl einen solchen Kohlenwasserstoff isolirt habe. Es scheint jedoch das Vorkommen desselben in Theer nicht ganz sicher festgestellt zu sein, da Berthelot weder Analysen davon angibt, noch die Derivate desselben näher studirt hat.

Seitdem jedoch von Fittig [3]) und Jannasch aus dem Brompseudocumol, Brommethyl und Natrium ein Tetra-

1) Ann. 137. 326.
2) Zeitschr. f. Ch. N. F. III. 713.
3) Zeitschr. f. Ch. N. F. VI. 161.

methyl-Benzol, Durol genannt, dargestellt ist, scheint ohne Zweifel festgestellt zu sein, dass nicht nur 3, sondern alle 6 Wasserstoff-Atome im Benzol durch Alkohol-Radicale ersetzt werden können.

Ueber die Constitution des bei 196° C. siedenden Kohlenwasserstoffs (I) geben besonders die Bromverbindung und seine Oxydations-Produkte Aufschluss.

Da bei der Einwirkung von Brom ein Ueberschuss desselben angewendet wurde, und nur 2 Atome H durch Br ersetzt wurden, so spricht dies dafür, dass nur noch 2 Atome H vom Benzolrest vorhanden sind, also für die Constitution $C^6 H^2 (C H^3)^4$.

Bei der Oxydation verhalten sich alle hieher gehörigen bekannten Kohlenwasserstoffe so, dass ein oder mehrere eingetretene Alkoholradicale in die Carboxyl-Gruppe (C O O H) übergeführt werden, und zwar zunächst die Radicale mit dem höchsten Kohlenstoff-Gehalt.

Wären in diesem Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{14}$ weniger Wasserstoff-Atome als 4 durch Radicale ersetzt, so müsste mindestens ein Alkoholradical mit mehr als einem C-Atom darin enthalten sein, um auf 10 Atome Kohlenstoff zu kommen, und bei der Oxydation müssten Säuren entstehen mit weniger als 10 Atomen Kohlenstoff. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Die sich bildenden Säuren sind:

$$C^{10} H^{12} O^2 = C^6 H^2 \begin{cases} C H^3 \\ C H^3 \\ C H^3 \\ C O O H \end{cases}$$

und $C^{10} H^{10} O^4 = C^6 H^2 \left\{ \begin{array}{l} C H^3 \\ C H^3 \\ C O O H \\ C O O H, \end{array} \right.$

woraus sich also auch die Constitution des Kohlenwasserstoffs als Tetramethyl-Benzol ergibt:

$$C^6 H^2 (C H^3)^4.$$

Derselbe ist also isomer, aber nicht identisch mit dem Durol. Während der hier besprochene Kohlenwasserstoff flüssig, ist das Durol fest, und der Siedepunkt des letzteren liegt 5—6° niedriger. Die Bromverbindungen zeigen zwar einige Aehnlichkeit in Krystallform und Schmelzpunkt (Schmelzpunkt des Dibrom-Durols = 199°C), aber die Oxydationsprodukte zeigen grosse Verschiedenheit.

Die aus dem Durol erhaltene einbasische Cumylsäure schmilzt bei 149—150° C., während die einbasische Säure von dem flüssigen Kohlenwasserstoff erst bei 215° C. schmilzt. Die zweibasische Cumidinsäure aus dem Durol krystallisirt in Prismen und sublimirt in glänzenden Tafeln, während die hier erhaltene zweibasische Säure nicht zum Krystallisiren zu bringen war und bei der Sublimation eine weisse Masse gab, an der kein deutlich krystallinisches Gefüge zu erkennen war.

Ob die beiden andern höher siedenden Kohlenwasserstoffe wirklich Penta- und Hexamethyl-Benzol sind, konnte mit den geringen Mengen nicht ganz sicher festgestellt werden, scheint jedoch wahrscheinlich. Vielleicht werden spätere Arbeiten darüber Aufschluss geben.

Wie sich diese Kohlenwasserstoffe bei der Darstel-

lung des Mesitylens bilden, darüber bin ich nicht im Stande, Aufklärung zu geben.

Die Bildung des Mesytilens aus dem Aceton wird ja leicht aus folgender Gleichung ersichtlich:

$$3\ (C^3\ H^6\ O) - 3\ H^2\ O = C^9\ H^{12}$$

Die Bildung dieser höher siedenden Kohlenwasserstoffe ist auf jeden Fall viel complicirterer Natur.